



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94107759.4

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

[43]公开日 1995年2月22日

C07C 47/21

[22]申请日 94.6.24

[30]优先权

[32]93.6.25 [33]JP[31]154885/93

[32]93.12.13[33]JP[31]312267/93

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 长冈义彦 野村好三郎

永井功一

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴 田舍人

C07C 47/22 C07C 57/03

C07C 57/05 C07C 45/32

说明书页数:

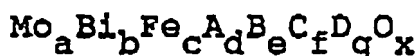
附图页数:

[54]发明名称 不饱和醛和不饱和羧酸的制备方法

[57]摘要

公开了不饱和醛的不饱和羧酸的制备方法,它包括将丙烯、异丁烯或叔丁醇在(i)包含式 $\text{Mo}_x\text{Bi}_y\text{Fe}_z\text{A}_d\text{B}_e\text{C}_f\text{D}_g\text{O}_x$ 的复合氧化物的催化剂和(ii)本身对气相催化氧化基本惰性的氧化钼存在下用分子氧进行气相催化氧化;将由于该气相催化氧化劣化的催化剂与所述氧化钼混合后将该催化剂再利用的方法;和通过将所述劣化催化剂与所述氧化钼混合而将所述劣化催化剂再生的方法。

1. 制备不饱和的醛和羧酸的方法，它包括将丙烯、异丁烯或叔丁醇在(i) 催化剂和(ii) 氧化钼存在下用分子氧进行气相催化氧化，得到相应的不饱和醛和不饱和羧酸；所述催化剂包含由下式所代表的复合氧化物：



式中Mo、Bi、Fe和O分别代表钼、铋、铁和氧，A代表镍和/或钴，B代表至少一种选自锰、锌、钙、镁、锡和铅的元素，C代表至少一种选自磷、硼、砷、碲、钨、锑和硅的元素，D代表至少一种选自钾、铷、铯和铊的元素，若a是12，则 $0 < b < 10$ ， $0 < c < 10$ ， $1 < d < 10$ ， $0 < e < 10$ ， $0 < f < 20$ 及 $0 < g < 2$ ，x的数值取决于各个元素的氧化态；以及所述氧化钼本身对所述气相催化氧化反应基本上是惰性的。

2. 按照权利要求1的方法，其中所述不饱和醛和不饱和羧酸或者是丙烯醛和丙烯酸，或者是异丁烯醛和甲基丙烯酸。

3. 按照权利要求1的方法，其中所述本身对所述气相催化氧化基本惰性的氧化钼是通过将钼化合物于550—700℃温度煅烧制得的氧化钼。

4. 按照权利要求1的方法，其中，所述催化剂和所述本身对所述气相催化氧化基本惰性的氧化钼以模制品的形式被使用，所述模制品由所述催化剂和所述氧化钼的混合物形成。

5. 按照权利要求1的方法，其中，所述气相催化氧化反应在固定床多管反应器中进行。

6. 按照权利要求5的方法，其中，所述氧化钼存在于该固定床多

管反应器的反应气体入口区域。

7. 通过将丙烯、异丁烯或叔丁醇在催化剂存在下用分子氧进行气相催化氧化制备不饱和醛和不饱和羧酸的方法，所述催化剂包含由下式所代表的复合氧化物：



式中Mo、Bi、Fe和O分别代表钼、铋、铁和氧，A代表镍和/或钴，B代表至少一种选自锰、锌、钙、镁、锡和铅的元素，C代表至少一种选自磷、硼、砷、碲、钨、锑和硅的元素，D代表至少一种选自钾、铷、铯和铊的元素，若a是12，则 $0 < b < 10$ ， $0 < c < 10$ ， $1 < d < 10$ ， $0 < e < 10$ ， $0 < f < 20$ 及 $0 < g < 2$ ，x的数值取决于各个元素的氧化态；所述方法的特征在于：由于所述气相催化氧化反应劣化的催化剂在与本身对所述气相催化氧化基本惰性的氧化钼混合后被再使用。

8. 按照权利要求7的方法，其中所述气相催化氧化反应在固定床多管反应器中进行。

9. 按照权利要求8的方法，其中，所述混合按下述进行：将由于所述气相催化氧化劣化的模塑催化剂粉化，将其与所述本身对所述气相催化氧化基本惰性的氧化钼粉末混合并将该混合物模塑。

10. 按照权利要求8的方法，其中，所述混合按下述进行：将由于所述气相催化氧化劣化的模塑催化剂与含所述本身对所述气相催化氧化基本惰性的氧化钼的模制品混合。

11. 按照权利要求9的方法，其中，所述本身对所述气相催化氧化基本惰性的氧化钼的用量为由于所述气相催化氧化劣化的催化剂重量的3—20%（重量）。

12. 按照权利要求10的方法，其中，所述本身对所述气相催化氧

化基本惰性的氧化钼的用量为由于所述气相催化氧化劣化的催化剂的 5-40%( 体积) 。

13. 按照权利要求8、9或10的方法，其中，所述存于反应气体入口区域并已由于所述气相催化氧化劣化的催化剂部分与所述本身对所述气相催化氧化基本惰性的氧化钼混合使用。

14. 催化剂的再生方法，它包括将(i) 催化剂和(ii) 本身对所述气相催化氧化基本惰性的氧化钼混合；所述催化剂已在用分子氧气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇中使用过并由于该反应劣化，它包含由下式所代表的复合氧化物：



式中Mo、Bi、Fe和O分别代表钼、铋、铁和氧，A代表镍和/或钴，B代表至少一种选自锰、锌、钙、镁、锡和铅的元素，C代表至少一种选自磷、硼、砷、碲、钨、铋和硅的元素，D代表至少一种选自钾、铷、铯和铊的元素，若a是12，则 $0 < b < 10$ ， $0 < c < 10$ ， $1 < d < 10$ ， $0 < e < 10$ ， $0 < f < 20$ 及 $0 < g < 2$ ，x的数值取决于各个元素的氧化态。

## 不饱和醛和不饱和羧酸的制备方法

本发明涉及由气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇制备不饱和醛和不饱和羧酸的方法。更特别的是，本发明涉及抑制用于所述方法中的催化剂性能劣化的方法，涉及再利用劣化催化剂的方法，以及劣化催化剂的再生方法。

用通常所说的钼—铋复合氧化物催化剂通过气相催化氧化反应由丙烯制备丙烯醛及丙烯酸和由异丁烯或叔丁醇制备异丁烯醛和甲基丙烯酸以及用同样的催化剂通过气相催化氨氧化反应制备丙烯腈或甲基丙烯腈是人们熟知的。但当将该反应连续进行一段长的生产周期时，该催化剂劣化，因而该反应的转化率和选择性随时间而降低。

已知有一些技术可用于控制所述复合氧化物催化剂的劣化。例如，日本未审定专利公开第59-193136号推荐一方法，它包括使用通过将氧化钼载于惰性耐热无机物质上制得的带有氧化钼的物质；日本审定专利公告第63-38331号推荐一方法，其中，将通过改变钼—铋多组分催化剂中碱金属和钨族元素的种类和/或数量以梯度活性制备的许多钼—铋多组分催化剂由反应气体入口端至反应器出口端按活性增加的顺序排列。

日本审定专利公告第53-30688号提出一方法，其中，将所述催化剂用惰性物质稀释并按下述方式装填：使所述催化剂活性沿反应气体流动的方向，即由反应器的入口至出口，连续地或分段地增至100%。

但日本未审定专利公开第59-193136号的缺点在于：所述催化剂必须载于惰性耐热无机载体上，而且，按照其中所公开的方法，所需

化合物的选择性对于工业应用来说不够高。

公开在日本审定专利公告第63-38331号和53-30688号的技术意在通过改变所述催化剂的组成或将所述催化剂稀释以避免局部温度上升来控制催化剂的活性，这些技术能在某种程度上抑制催化剂劣化原因之一的催化剂中的钨损耗，但不能保证长期抑制催化剂劣化。因此，这些在先技术不足以满足工业规模实施。

也已提出若干方法使在长时间反应中劣化的所述复合氧化物催化剂能够再利用或再生。

例如，日本未审定专利公开第55-67335号描述一方法，它包括对劣化的复合氧化物催化剂在惰性气氛中于500℃和800℃之间的温度进行热处理；以及日本未审定专利公开第57-56044号公开一方法，它包括将劣化的复合氧化物催化剂在还原气氛中于200℃和700℃之间的温度进行热处理，然后将所述催化剂在含分子氧的气氛中于550℃和700℃之间的温度进行煅烧。

但是，这些方法主要是用来处理在氨氧化反应中所使用的催化剂，因此若将所公开的高温煅烧方法应用于用在部分氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇中的催化剂上，则所述催化剂会被烧结，结果活性降低。

对于用在部分氧化丙烯或异丁烯中的催化剂，日本未审定专利公开第61-33234号提出于380-540℃在基本上由空气组成的气氛中进行热处理；日本未审定专利公开第63-137755号公开了于300-500℃在同时含有分子氧和蒸汽的氧化气体存在下的热处理。此外，日本未审定专利公开第5-184945号公开了一个方法，其中，将2-10%(重量)的劣化催化剂由反应气体入口区域排出，并将剩余的劣化催化剂于300-500℃在含分子氧的气体气氛中进行热处理来再生。

但这些用热处理使催化剂再生的方法不够有效，如日本未审定专利公开第5-184945号中所公开的，在反应气入口附近的严重劣化部

分的催化剂几乎不能被再生。而且重复再生是不可能的。

已知钼的损耗是催化剂劣化的一个原因，因此已推荐通过某些用于将所述催化剂再生的手段来补偿钼的耗损。日本未审定专利公开第50-49201号描述了一个再生方法，其中，使催化剂与含钼的基本上惰性载体的流化颗粒接触。日本未审定专利公开第52-131989号描述了一个用于催化剂再生的方法，其中，将劣化催化剂用至少含钼和铋的溶液饱和，然后煅烧。日本未审定专利公开第57-56044号公开一方法，它包括将钼化合物加至劣化复合氧化物催化剂中，将该混合物于200-700℃在还原气氛中热处理，并再于550-700℃在含分子氧的气氛中将热处理过的催化剂煅烧。

然而，所有这些方法主要是涉及用于丙烯的氨氧化反应在高温条件下使用的催化剂再生。因此，在日本未审定专利公开第50-49201号和52-131989号所述方法中，用再生催化剂的丙烯、异丁烯或叔丁醇的固定床部分氧化反应的选择性达不到令人满意的程度。在日本未审定专利公开第57-56044号所公开的方法中，再生的催化剂会被烧结，降低催化活性。

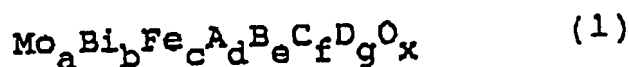
因此，本发明的目的是提供抑制高活性催化剂劣化的方法，所述催化剂用于通过气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇制备不饱和醛和不饱和羧酸；提供所述劣化催化剂的再利用的方法；和所述催化剂的再生方法。

该目的和其它目的将由下面的说明书中明显看出。

本发明者对催化剂的劣化的原因进行了广泛的研究，所述催化剂用于气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇来制备相应的不饱和醛和不饱和羧酸；广泛研究了使用所述催化剂的方法，和劣化催化剂的再生方法，从而发现本发明的上述目的可以通过下述方法来达到：在所述复合氧化物催化剂和氧化钼存在下进行所述反应，所述氧化钼本身对

该反应基本是惰性的；或者在将劣化催化剂与本身对所述反应基本是惰性的氧化钼混合后将其再利用。本发明建立在以上发现的基础之上。

因此，本发明提供制备不饱和醛和不饱和羧酸的方法，所述方法采用在催化剂存在下用分子氧气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇；所述催化剂包括下式(1)所代表的复合氧化物：



式中Mo、Bi、Fe和O分别代表钼、铋、铁和氧；A代表镍和/或钴；B代表至少一种选自锰、锌、钙、镁、锡和铅的元素；C代表至少一种选自磷、硼、砷、碲、钨、锑和硅的元素；D代表至少一种选自钾、铷、铯和铊的元素；若a是12，则 $0 < b < 10$ ， $0 < c < 10$ ， $1 < d < 10$ ， $0 < e < 10$ ， $0 < f < 20$ 及 $0 < g < 2$ ，x的数值取决于各个元素的氧化态。所述方法的特征在于：所述气相催化氧化反应在所述催化剂和本身对该气相催化氧化反应基本惰性的氧化钼存在下进行。

本发明还提供按以下所述制备不饱和醛和不饱和羧酸的方法：在包含由式(1)所代表的复合氧化物的催化剂存在下用分子氧气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇，其特征在于：所述气相催化氧化在因气相催化氧化劣化的催化剂和本身对所述气相催化氧化基本惰性的氧化钼的混合物存在下进行。

换句话说，本发明提供制备不饱和醛和不饱和羧酸的方法，它包括以下步骤：

- (i) 将丙烯、异丁烯或叔丁醇在包含式(1)所代表的复合氧化物的催化剂存在下用分子氧气相催化氧化直至所述催化剂劣化，以及
- (ii) 在如此劣化的催化剂和本身对所述气相催化氧化反应基本惰性

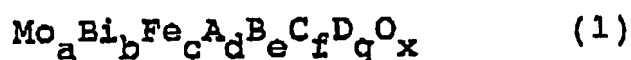


的氧化钼的混合物存在下再用分子氧进行所述气相催化氧化。

本发明还提供包含式(1)所代表的复合氧化物的催化剂的再生方法,所述催化剂已在用分子氧气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇中使用过并因该反应而劣化;所述方法包括将劣化催化剂与本身基本上对所述气相催化氧化惰性的氧化钼混合这一步骤。

本发明可应用于通过用分子氧气相催化氧化丙烯制备丙烯醛和丙烯酸的方法中,并可应用于通过用分子氧气相催化氧化异丁烯或叔丁醇制备异丁烯醛和甲基丙烯酸的方法中。

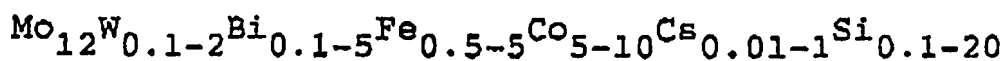
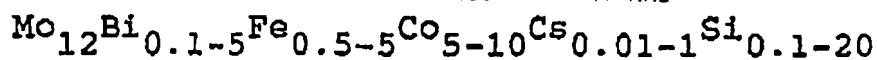
用在这些方法中的催化剂包括下式(1)所代表的复合氧化物:

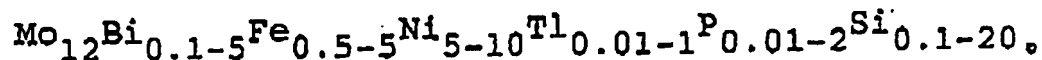
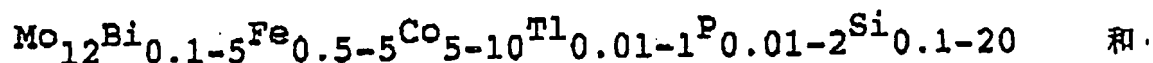
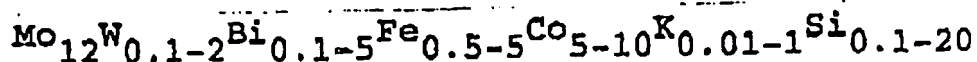


式中Mo、Bi、Fe和O分别代表钼、铋、铁和氧;A代表镍和/或钴;B代表至少一种选自锰、锌、钙、镁、锡和铅的元素;C代表至少一种选自磷、硼、砷、碲、钨、锑和硅的元素;D代表至少一种选自钾、铷、铯和铊的元素;a、b、c、d、e、f、g和x分别代表Mo、Bi、Fe、A、B、C、D和O原子的数目,并且当a是12时,  $0 < b < 10$ ,  $0 < c < 10$ ,  $1 < d < 10$ ,  $0 < e < 10$ ,  $0 < f < 20$  (或  $0 < f < 10$ ) 和  $0 < g < 2$ , x的数值取决于各个元素的氧化态。

在下文中,“包含式(1)所代表的复合氧化物的催化剂”这一术语有时可以简称为“所述催化剂”。

上式(1)复合氧化物在美国专利3642685、3799978、3778386和3970702等中有描述。优选的复合氧化物包括例如下列复合氧化物:





在以上例子中，氧原子的数目取决于其它元素的氧化态，因此氧（0）未在式中示出。

就用作所述催化剂而言，式（1）复合氧化物本身可以使用，或者可载于载体如 $\alpha$ -氧化铝上或与无机纤维如玻璃纤维、陶瓷纤维、晶须（whiskers）等混合来使用。

所述反应通常使用工业用固定床反应器来进行，而且所述固定床反应器一般为多管反应器。这些反应器可以是本领域中常规使用的。

在通过所述催化剂存在下用分子氧气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇制备不饱和醛和不饱和羧酸的方法中，催化剂的劣化通常在催化剂用于气相催化氧化反应一段时间时出现，结果目标产物的转化率和选择性随反应时间增加而降低。当在所述催化剂和本身对所述气相催化氧化反应基本惰性的氧化钼（下文中该术语有时可简称为“所述氧化钼”）存在下进行该反应时，所述催化剂的劣化比在无所述氧化钼存在下进行该反应时显著长时间受到抑制。

用在本发明中的所述氧化钼优选三氧化钼。但所述氧化钼在本身对所述气相催化氧化反应基本惰性的限度内，对其类型并无特别限制，一般可提及的有：经BET法测定比表面积不大于约 $2\text{m}^2/\text{g}$ 的，或者经光散射粒度分析器测定平均粒度不小于约 $1\mu\text{m}$ 的。为评价粒状氧化钼的惰性并判断其是否可用于本发明的反应，用所研究的氧化钼代替所述催化剂进行上述反应可能是个好方法。若所研究的氧化钼对所述气相催化氧化反应基本惰性，则它就可以用在本发明中。

可对所述反应是基本惰性的氧化钼可按例如下述方法制备：将市

售钼化合物例如钼酸铵、三氧化钼等在空气中用箱式炉、回转炉或其它炉于约550—700℃的温度煅烧1—10小时。于低于550℃按通常方式煅烧的氧化钼能够氧化烯烃，若将这样的氧化钼与所述催化剂合用，选择性会降低。当然，任何已经是基本惰性的氧化钼不必煅烧而且这样的氧化钼可以在市售氧化钼中选择。所述已经是基本惰性的氧化钼是例如经BET法测定比表面积不大于约 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 的，或者经光散射粒度分析器测定平均粒度不小于约 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 的。

“氧化钼本身对所述气相催化氧化基本惰性”这一说法是指：在包含式(1)所代表的复合氧化物的新鲜催化剂存在下，所述气相催化氧化反应达到95—100%的转化率的情况下，仅用所研究的所述氧化钼按与所述催化剂相同的量并且其它反应条件都相同时进行所述气相催化氧化反应可获得的转化率一般不大于10%，优选不大于5%，更优选不大于2%。

对所述氧化钼与所述催化剂如何一起存在的方式并无特别限制。例如，可以提及一个方法，它包括：将该氧化钼独自或与惰性载体如硅石混合经压缩、挤出或浸渍模塑，将模制氧化钼与亦经模塑的所述催化剂混合并将所得混合物装入反应器内。另一个方法包括：将所述氧化钼粉与所述催化剂粉混合，将得到的混合物通过压缩或挤出或者将其载于载体上模塑，然后在所述反应中使用得到的模制品。

模制品的尺寸一般为约3—10mm，而且该模制品可以为多种形状，其中包括例如球形、圆筒形、环形、辐式环形和三叶草形，所述模制品包括单独由所述氧化钼制成的，由所述氧化钼和载体的混合物制成的，或由所述氧化钼和所述催化剂的混合物制成的模制品，当然，所述氧化钼和所述催化剂可以不经模塑以粉末形式使用。

所述氧化钼在所述反应体系整体中的量一般为约1—50%(重量)，优选约3—20%(重量)，以上数字基于所述氧化钼和所述催化

剂的合量计算。按上述可与氧化钼共同模塑的惰性载体的量一般为该氧化钼和载体合重量的10—90%。

当所述催化氧化反应在固定床反应器中进行时，在反应气体入口区域中所述氧化钼的含量一般约为该反应区中所述氧化钼和所述催化剂总量的5—50%(重量)，优选约10—30%(重量)。此处所用的关于固定床反应器的术语“反应气体入口区域”是指从反应区长度的0—20%至0—50%并与供给丙烯、异丁烯或叔丁醇的反应器入口邻接的区域，其中所述反应区从反应器入口一直到排出反应产物和废气的反应器出口。

在常规用于工业气相催化氧化烯烃的固定床反应器中，若催化剂已使用了很长时间，在反应气体入口区域内所述催化剂表面的钼含量随时间下降，并且，与反应区的其余区域中观察到的情况相比，在所述入口区域中存在的所述催化剂的选择性和催化活性方面的降低程度更大。因此，当使用这样的固定床反应器时，就所述氧化钼与所述催化剂至少在反应气体入口区域共存而言，对所述氧化钼的位置和如何将所述氧化钼放入该固定床反应器中的方法无特别限制。

因此，所述氧化钼可以被分布到整个催化剂床或可以是仅存于反应气体入口区域内。反应器可以装入所述催化剂和所述氧化钼的混合物，按所述氧化钼在该混合物中的浓度连续或分段改变的方式填装，这样，可更有效地由气体入口至气体出口连续地或分段地增加所述催化剂的浓度(即降低所述氧化钼的浓度)。

通过将所述氧化钼与所述催化剂合用，可以成功地长期抑制存于无所述氧化钼存在时劣化发生最严重的反应气体入口区域中的所述催化剂的劣化，而且由于该复合氧化物用所述氧化钼稀释，在反应气体入口区域的放热又被抑制，因此，取得了诸如抑制过度氧化和改善选择性之类的有利效果，结果增加了该复合氧化物每单位量的生产能力。

用分子氧气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇可以在常规反应条件下进行。例如，反应温度通常为280-400℃，优选300-360℃。反应可以在减压条件下进行，但该反应压力的优选范围为大气压至5个大气压。氧与丙烯、异丁烯或叔丁醇的摩尔比通常为1-3，优选1.5-2.5。空间流速通常在SV=500-5000/小时的范围内。

为安全的缘故，反应剂优选用氮气、稀有气体如氩气、二氧化碳、低级烷烃如甲烷或丙烷、蒸汽等稀释。

用在该反应中的丙烯、异丁烯或叔丁醇的浓度通常约为连稀释气体在内的进气总量的3-15%(体积)。

用于该反应的分子氧的来源可以是纯氧，但对于工业目的，优选空气或氧富集的空气。

如上所述，本发明还提供催化剂的再利用的方法，所述催化剂包含式(1)所代表的复合氧化物并已由于所述气相催化氧化而劣化(下文中该术语有时可简称为“所述劣化催化剂”)。所述劣化催化剂的再利用的方法将在下文中描述。

因此，在所述催化剂存在下用分子氧气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇制备相应的不饱和醛和不饱和羧酸中，已由于所述氧化反应劣化的催化剂的活性可以通过将所述劣化催化剂与所述氧化钼混合并将该混合物用于所述反应来再生，以恢复并长期保持所述催化剂最初的性能。

如所述，当所述反应持续长时间时，催化剂的催化活性和选择性随时间降低。因此，按照本发明，当例如使用固定床多管反应器时，将由于所述气相催化氧化已劣化的催化剂由该反应器管取出，与所述氧化钼混合并送回到该反应管中，从而使所述劣化催化剂再生，而且可使该反应再继续以高生产率进行。

-----可用于该目的的所述氧化钼可以是前述本身对所述气相催化氧化

反应基本惰性的那些中的任何一个。

可用在本发明中的劣化催化剂例如可以是来自包含式(1)复合氧化物的所述催化剂的，源于所述催化剂和所述氧化钼的混合物的，按照本发明再生的，再利用和再劣化的等，因此所述劣化催化剂可重复再用。

对如何将所述劣化催化剂再利用的方法并无特别限制。因此，将由于气相催化氧化反应已劣化的所述劣化催化剂与所述氧化钼以各种方式混合，然后将该混合物再用作催化剂。

例如，将所述劣化催化剂由该管状反应器中取出，粉化并与所述氧化钼粉末混合，将该混合物用压塑法、挤塑法或载于载体上模塑，然后将该模制品放在该反应器管中。该模制品不需煅烧，但若在模塑操作过程中用水或有机物质作模塑助剂，优选将该模制品在空气或惰性气体气氛中在400—530℃温度范围内煅烧，所述温度范围为用于制备新鲜的包含式(1)复合氧化物的催化剂的常规用煅烧温度。

另一个再利用的方法包括：将所述氧化钼单独或与惰性载体如硅石一同经压缩，挤出或浸渍模塑，将得到的模制品与由该反应器管中取出的所述劣化催化剂模制品混合，并将该混合物重新装入该反应器管中。

对与经过所述气相氧化反应的所述劣化催化剂混合的所述氧化钼的量并无严格要求，但当将所述氧化钼粉与所述粉化的劣化催化剂混合并将该混合物模塑再利用时，所述氧化钼的量一般可以是约3—20%(重量)，优选约5—15%(重量)，以上数量基于所述劣化催化剂计算。若将单独的所述氧化钼的模制品或所述氧化钼和惰性载体的混合物的模制品与由于气相催化氧化劣化的所述劣化催化剂模制品混合，尽管所述氧化钼的用量可以随该模制品的形状变动，但一般为约所述劣化催化剂的5—40%(体积)，优选约10—30%(体积)。

模制品的大小一般为约3-10mm，而且模制品可以为多种形状，其中包括例如球形、圆筒形、环形、辐式环形和三叶草形，所述模制品包括仅仅由所述氧化钼制成的，由所述氧化钼和载体的混合物形成的，或由所述氧化钼和所述劣化催化剂的混合物制成的模制品。

如前所述，若使用固定床多管反应器，包含式(1)所代表复合氧化物的催化剂由于所述气相催化氧化的劣化在反应气体入口区域较显著，而在反应区的其余部位则不太明显或几乎没有。因此，仅将所述劣化催化剂由反应气体入口区域取出并将其与所述氧化钼混合再用，也是一个有效的方法。当然，所述氧化钼又可以与所述催化剂的较少劣化的部分或活性仍完好的部分混合。

通过将所述氧化钼与所述劣化催化剂合用，可以成功地抑制存于无所述氧化钼存在时劣化发生最严重的反应气体入口区域中的催化剂的劣化，而且由于该复合氧化物用所述氧化钼稀释，在反应气体入口区域的放热又被抑制，因此，取得了诸如抑制过度氧化和改善选择性之类的有利效果，结果增加了该复合氧化物每单位量的生产能力。

为了所述的再利用目的，在所述劣化催化剂和所述氧化钼的混合物存在下用分子氧气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇的反应条件也可以与前述的反应条件相同。

其中所述劣化催化剂和所述氧化钼的混合物按照本发明为再利用而被使用的气相催化氧化可取得的结果，可与其中使用包含由式(1)所代表的复合氧化物的新鲜催化剂的气相催化氧化所获得的结果相比。

本发明的典型优点可总结如下。

在本发明中，与只用所述催化剂的情况相比，只要所加的所述氧化钼仍在该反应体系中，所述催化剂的劣化大大受到抑制，结果使催化活性得以长期维持。

按照本发明方法，其中，所述气相催化氧化反应在所述催化剂和本身对该气相催化氧化反应基本惰性的所述氧化铝存在下进行，与气相催化氧化丙烯、异丁烯或叔丁醇相关的所述催化剂的劣化与已知方法相比可长期受到抑制。

此外，在本发明的再利用方法中，用所述劣化催化剂可以获得与包含式(1)复合氧化物的新鲜催化剂相同的活性，而且，催化剂劣化进展的速度与仅用所述催化剂时所观察到的速度相比受到抑制，因此该催化剂可长期使用。所述本发明的再利用方法包括使用被所述气相催化氧化反应劣化的所述劣化催化剂与本身对所述氧化反应基本惰性的所述氧化铝的混合物。

因此，这些优点的工业意义是极大的。

下列实施例意在进一步详述本发明，决不应被认作是对本发明范围的限制。

应当说明的是，在本说明书中，转化率(%)和收率(%)定义如下。

$$\text{转化率}(\%) = \frac{\text{反应的烯烃同等物的摩尔数}}{\text{进给烯烃同等物的摩尔数}} \times 100$$

$$\text{选择性}(\%) = (\text{产物的摩尔数} / \text{反应烯烃同等物的摩尔数}) \times 100$$

$$\text{收率}(\%) = \frac{(\text{产物的摩尔数}) \times 100}{(\text{进给烯烃同等物的摩尔数})}$$



上面“进给烯烃同等物”一词是指丙烯、异丁烯或叔丁醇。

### 实施例1

#### 催化剂的制备

将144g 钼酸铵[ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]溶于470ml 温水中，然后加入20.4g 20%硅石溶液( $\text{SiO}_2$ )，得到溶液A。另一方面，将2g 硝酸镍[ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]、138.5g 硝酸钴[ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]、55g 硝酸铁[ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]和3.3g 硝酸铈( $\text{TlNO}_3$ )溶于250ml 温水中，得到溶液B。将9.4g 60%硝酸加至40ml 净化水中后，溶解33g 硝酸铋[ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]，得到溶液C。然后将溶液B与溶液C混合。

在搅拌A溶液的条件下将溶液B和C的混合物加至溶液A中，然后向其中加0.8g 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )，得一糊状物。将该糊状物浓缩至干并在空气流中于200—250℃进行硝酸盐分解。将该产品粉化并压缩成5mm(外径)×2mm(内径)×5mm(厚度)的环，然后将其在空气中于480℃煅烧，得到包含复合氧化物的催化剂。

该复合氧化物的组成为 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_7\text{Tl}_{0.18}\text{P}_{0.1}\text{Si}_1$ (不包括氧；在下文，相同式样的表达式适用)。

另外，将100g 钼酸铵[ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]于650℃在空气中煅烧6小时来制备 $\text{MoO}_3$ ，它对所述气相催化氧化是基本惰性的。

#### 反应

把3ml 上述催化剂和1g 上面制得的所述 $\text{MoO}_3$ (6-10目)装入内径为18mm的玻璃反应管中。在填装该管时，按下述方法用20g 14目的碳化

硅稀释：使得基本上无温度梯度，而且该催化剂和所述 $\text{MoO}_3$ 几乎均匀分布。

然后，在下述条件下进行加速试验反应：反应温度=410℃，丙烯/空气/蒸汽摩尔比=1/7.5/3，以及SV=3400/小时，入口压力=1.0大气压。

结果见表1。

### 比较实施例1

重复实施例1的程序，只是未使用所述 $\text{MoO}_3$ 。结果见表1。实施例1的结果与比较实施例1的比较表明：所述 $\text{MoO}_3$ 的存在对催化剂活性的劣化有抑制作用。

### 比较实施例2

重复实施例1的程序，只是用通过将钼酸铵在空气中于500℃煅烧6小时制得的 $\text{MoO}_3$ 代替通过将钼酸铵在空气中于650℃煅烧制得的所述 $\text{MoO}_3$ 。结果见表1。

当使用通过将钼酸铵于500℃煅烧制得的 $\text{MoO}_3$ 时，即使在反应的初期，选择性都是令人不能满意地低。

表 1

反应时间 (天)		丙烯的转化率 (%)	丙烯醛和丙烯酸的选择性 (%)
实施例 1	5	78.0	94.2
	50	75.5	96.5
	200	69.2	97.1
比较实施例 1	5	78.2	94.0
	50	72.2	94.8
	100	59.8	95.8
比较实施例 2	5	80.5	90.2
	50	76.6	91.2

## 参考实施例1

将钼酸铵[ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] 在空气中于 $350^\circ\text{C}$ 煅烧3小时, 得到 $\text{MoO}_3$ , 向其中加入少量水和1.5%硬脂酸, 并将该混合物压缩成 $5\text{mm}$ (外径)  $\times$   $2\text{mm}$ (内径)  $\times$   $5\text{mm}$ (厚度) 的环。然后将该环于 $630^\circ\text{C}$ 在空气中煅烧6小时。

在内径为 $18\text{mm}$ 的反应管中装入 $10\text{ml}$ 上述环, 并在下列条件下进行所述反应: 反应温度= $360-420^\circ\text{C}$ , 丙烯/空气/蒸汽摩尔比= $1/7.5/3$ 以及空间速度 $\text{SV}=1100/\text{小时}$ 。

丙烯的转化率总是低于 $0.5\%$ , 表明原料丙烯基本未进行反应。

## 参考实施例2

按参考实施例1中所述的相同方法制备 $\text{MoO}_3$ , 只是该环的煅烧于 $500^\circ\text{C}$ 进行6小时, 然后用该 $\text{MoO}_3$ 按与参考实施例1相同的方式进行实验。结果见表2。

显然 $500^\circ\text{C}$ 的煅烧温度不足以制备惰性 $\text{MoO}_3$ 。

表. 2

序号	反应温度 ( $^\circ\text{C}$ )	丙烯的转化率 (%)	丙烯醛和丙 烯酸的选择性 (%)
1	360	14	21
2	380	21	18
3	400	35	17
4	420	55	12

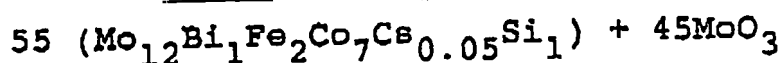
## 实施例2

### 催化剂的制备

重复实施例1的步骤直到硝酸盐分解和粉化这一步，但不同的是，略去使用硝酸镍和磷酸，用硝酸铯( $\text{CsNO}_3$ )代替硝酸铈，以及生产规模增加80倍，从而获得催化剂前体。另外，将市售 $\text{MoO}_3$ 于630℃煅烧6小时。

将55份上述催化剂前体与45份所述 $\text{MoO}_3$ 混合。将该混合物按常规方法挤塑并于480℃在空气中煅烧6小时，得到催化剂A。另一方面，将未加 $\text{MoO}_3$ 而单独使用的同样的催化剂前体同样挤塑并于480℃在空气中煅烧，得到催化剂B。

催化剂A的组成：



催化剂B的组成：



反应

在内径为30mm的反应管中装入1.15升催化剂A，将该催化剂放在反应气体入口区域，然后在该管的其余部分中装入2.3升催化剂B。当该反应管周围加热介质的温度被控制在325℃时，将该反应在下述条件下进行：丙烯/空气/氮气/蒸汽摩尔比为1/8/3/1.5，空间速度SV=1300/小时，以及入口压力为2.8大气压。结果见表3。

使用大约1年后，将该催化剂取出，并用10ml一直位于入口区域的催化剂部分或10ml一直位于出口区域的催化剂部分在与上面相同的条件下进行该反应。结果见表4。

### 比较实施例3

在管式反应器的反应气体入口区域装入1.15升45%瓷质腊希环和55%实施例2中得到的催化剂B的混合物，然后将2.3升所述催化剂B装入该管式反应器的其余部分。

将反应在与实施例2中相同的条件下进行，所不同的是：反应温度被置于327℃。结果见表3。

按与实施例2相同的方法，评价每个取自该入口区域和出口区域的催化剂样品的10ml部分。结果见表4。

当按照本发明的催化剂（包含复合氧化物的催化剂+  $\text{MoO}_3$ ）在本发明方法中使用约1年时，就反应器入口区域和出口区域中的催化剂而言，在选择性方面未观察到降低。

另一方面，当未使用  $\text{MoO}_3$  时，就入口区域的催化剂而论，选择性降低。

表 3

反应时间 (天)		丙烯的转化率 (%)	丙烯醛和丙烯 酸的选择性 (%)
实施例 2	21	97.8	93.9
	330	97.7	94.0
比较实施例 3	21	97.7	94.0
	330	97.4	92.9

表 4

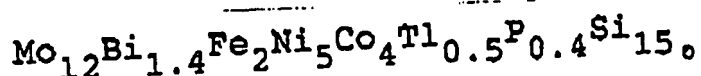
取样点		丙烯的转化率 (%)	丙烯醛和丙烯 酸的选择性 (%)
实施例 2	入口区域	97.5	93.8
	出口区域	97.7	94.1
比较实施例 3	入口区域	97.7	91.0
	出口区域	97.6	93.9

## 实施例3

## 催化剂的制备

按实施例1中所述的程序, 制备复合氧化物前体。

将该前体载于 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  (球, 直径5mm) (负载比率30重量%) 上并于550℃在空气中煅烧6小时, 获得包含下式所代表复合氧化物的催化剂:



另外, 将商品 $\text{MoO}_3$ 于630℃在空气中煅烧6小时。

## 反应

在内径为18mm的玻璃反应管中装入12ml 以上催化剂和1g 上面制得的 $\text{MoO}_3$ (6-10目)。将所述 $\text{MoO}_3$ 按这样的方式填装: 使其几乎均匀地

遍布该催化剂床。

在下述反应条件下进行使用寿命试验：异丁烯/空气/蒸汽摩尔比为1/20/8，反应温度为420℃，空间速度SV=1500/小时，结果见表5。

#### 比较实施例4

重复实施例3的步骤，所不同的是未使用MoO<sub>3</sub>。结果见表5。

表 5

实施例	反应时间 (天)	异丁烯的转化率 (%)	异丁烯醛和甲基丙 烯酸的选择性 (%)
实施例 3	5	93.2	78.7
	50	94.1	79.8
	200	93.9	79.5
比较实施例 4	5	93.2	79.3
	50	94.6	75.5
	200	94.0	70.2

#### 实施例4

将144kg 钼酸铵[ (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub> O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O ] 溶于470L温水中，然后加入20.4kg 20%硅石溶液( SiO<sub>2</sub> )，得到溶液A。

另一方面，将138.5kg 硝酸钴[ Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O ]、55kg 硝酸铁[ Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O ] 和0.66kg 硝酸铯( CsNO<sub>3</sub> ) 溶于250L温水中，得到溶液B。

将9.4kg 60%硝酸加至40L净化水中后，溶解33kg硝酸铋[ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]，得到溶液C。

然后将溶液B与溶液C混合。在搅拌A溶液的条件下将溶液B和C的混合物加至溶液A中，得一糊状物。然后将该糊状物浓缩至干并在空气流中于200—250℃进行硝酸盐分解。将该产品粉化并压缩成5mm(外径) × 2mm(内径) × 5mm(厚度)的环，然后将其在空气中于470℃煅烧6小时，得到包含复合氧化物的催化剂。该催化剂的组成不包括氧在内为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}, \text{Fe}_2\text{Co}_7\text{Cs}_{0.05}\text{Si}_1$ 。

在内径为18mm的玻璃反应管中装入10ml上面的新鲜催化剂，并经引入原料气在 $\text{SV}=1100$ /小时的流速(标准条件)下进行所述反应，反应压力为2.0大气压，所述原料气由丙烯、空气和蒸汽组成，丙烯/空气/蒸汽摩尔比为1/1.5/3。

在反应温度为320℃的反应结果表明，丙烯的转化率为97.5%，丙烯醛和丙烯酸的综合收率为90.4%。

在丙烯酸生产厂的反应器中装入上面制得的新鲜催化剂并连续操作3年。然后将某些反应管中的催化剂取出，并将其分成与各管的顶部、中部和下部区域相应的3部分。当按与上述相同的方法评价气体入口区域中的催化剂时，发现转化率和收率分别为96.8%和87.3%，表明收率显著降低。对由中部和出口区域取出的催化剂评价的结果几乎可与使用该新鲜催化剂得到的结果相比。

在以下说明书中，取自反应气体入口区域的劣化催化剂称为“劣化催化剂A”。

将100份通过粉化劣化催化剂A获得的粉末与10份通过将钼酸铵[ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]在空气中于630℃煅烧6小时获得的三氧化钼混合，并将该混合物压缩成外径5mm、内径2mm和厚度5mm的环。然后将其于460℃在空气中煅烧3小时。



该催化剂的活性按上述评价。转化率为97.0%，收率为90.3%，这些结果可与使用该新鲜催化剂所获得的结果相比。

### 实施例5

将100份通过粉化催化剂A制得的粉末与6份工业用三氧化钼的粉末(在丙烯的实验氧化中已被认定是惰性的)和4份陶瓷纤维混合，然后加入水和甲基纤维素。将该混合物挤压进外径5mm、内径2mm和宽度6mm的环中，然后将其在空气中于460℃煅烧3小时。

该催化剂的活性按实施例4中的方法评价。转化率为97.2%，收率为90.4%。这些结果可与使用该新鲜催化剂所获得的结果相比。

### 比较实施例5

将劣化催化剂A用电炉在空气中于460℃煅烧6小时。

该催化剂的活性按与实施例4相同的方法评价。转化率和收率分别为96.5%和88.1%。因此，该催化剂未被充分再生。

### 实施例6

用实施例4中制得的新鲜催化剂进行单管试验。因此，在内径为30mm和长度为4m的碳钢反应管中，在气体出口区域中的2.8m长度内仅仅装入催化剂，然后在入口区域中的1.2m长度中装入70%(体积)该催化剂和30%(体积)外径为6.2mm的瓷质腊希环的混合物。

然后经引入原料气在空间速度SV=1000/小时(标准条件)下进行所述反应，所述原料气由丙烯、空气和蒸汽组成，-丙烯/空气/蒸-

汽摩尔比为1/7.5/3。气体入口压力为1.1kg/cm<sup>2</sup>G, 加热介质温度被调至310℃。

反应7天后进行性能分析, 表明: 丙烯转化率为97.75, 丙烯醛的收率为83.5%, 丙烯酸收率为8.3%。

用基本相同的反应气体组合物和与上述基本相同的SV再继续操作, 但控制加热介质的温度, 以确保97.5—98.0%的转化率。650天后, 在加热介质温度为322℃的条件下进行性能分析, 结果表明: 丙烯转化率为97.6%, 丙烯醛收率为80.2%, 丙烯酸的收率为8.8%。

将反应中止在该阶段, 并将装在气体入口端的1.2m长区域的稀释催化剂取出。用筛子从该催化剂中分出腊希环。另一方面将商品三氧化钼压塑成各自外径6mm、内径2.5mm和厚度6mm的环, 并将其在空气中于600℃煅烧6小时。将上面的催化剂(I)和该模塑的三氧化钼(II)按I:II=65:35(体积%)的比率混合, 并将该混合物重新装入所述1.2m长的区域中。

然后重新开始反应, 并在2天后评价生产率。在加热介质的温度为313℃时, 丙烯的转化率为97.6%, 丙烯醛的收率为82.2%, 丙烯酸的收率为8.6%。

反应继续进行, 并在21天后评价性能, 在加热介质的温度为316℃时, 丙烯的转化率为97.8%, 丙烯醛的收率为83.8%, 丙烯酸的收率为8.1%。因此, 该收率可与用新鲜催化剂获得的收率相比。

再进行反应。在加热介质温度为323℃在重装后第260天的结果如下: 丙烯的转化率=97.6%, 丙烯醛的收率=83.6%, 丙烯酸的收率=8.2%。因此在收率方面基本上没降低。

### 实施例1

按实施例4中所述的方法制备包含组成为(不包括氧)  $\text{Mo}_{1.2} \text{B}_{1.4} \text{Fe}_2 \text{Ni}_5 \text{Co}_4 \text{Tl}_{0.5} \text{P}_{0.4} \text{Si}_{1.5}$  的复合氧化物的催化剂。但是, 硝酸镍[ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] 和硝酸铊( $\text{TlNO}_3$ ) 和磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 被分别用作Ni、Tl 和P 源, 并在硝酸盐分解和粉化后, 将该催化剂的粉末载于 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  (球, 直径5mm) 上(负载率30重量%) 并将其在空气中于550℃煅烧6小时。

在内径为18mm的玻璃反应管中装入上面制得的新鲜催化剂(12ml)。然后在下述条件下进行加速使用寿命试验: 反应温度为420℃, 异丁烯/空气/蒸汽摩尔比为1/20/8,  $\text{SV} = 1500$  /小时。

试验5天后, 异丁烯的转化率为93.2%, 异丁烯醛和甲基丙烯酸的选择性为79.3%。但在200天后, 转化率为94.0%, 选择性为70.2%。

将劣化催化剂由反应管中取出并与3ml 通过将用在实施例3中的所述惰性模塑三氧化钼粉化获得的10-16目粉末混合。将得到混合物再装入该反应管中并在与上述相同的条件下重新开始反应。

2天后, 转化率和选择性分别为93.5%和75.6%。但在10天后, 转化率和选择性分别变为93.0%和79.1%, 因此, 获得了可与新鲜催化剂相比的性能。

### 比较实施例6

将123g 钼酸铵[ $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] 于50℃溶于200ml 去离子水中, 并将1000g 劣化催化剂A用该水溶液浸渍, 干燥, 并在空气中于350℃煅烧6小时, 按该劣化催化剂计,  $\text{MoO}_3$  的量为10%(重量)。

该催化剂的性能用与实施例4中所述的相同方法来评价。转化率为97.3%, 收率为88.4%。因此, 该催化剂仅被部分再生。

## 比较实施例7

重复比较实施例6的程序，所不同的是：煅烧在550℃进行。该催化剂的性能用与实施例4中所述的相同方法评价。转化率和收率分别为63.5%和59.7%。因此，该催化剂的活性显著降低。